Ueber die

wasserhaltigen und die wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

CARL SCHULTZ

aus Potsdam.

BERLIN 1868.

BUCHDRUCKEREI VON GUSTAV LANGE.

Nach der älteren Berzelius'schen Ansicht von der Constitution der Säuren werden die Sauerstoffsäuren als wasserstofffreie binäre Verbindungen aufgefasst und die wasserstoffhaltigen Verbindungen, welche den Character von Säuren haben, als eine besondere Art von Verbindungen zusammengestellt. Die Säuren bilden nach dieser Ansicht mit den ebenfalls als wasserstofffrei betrachteten Basen durch additionelle Vereinigung Salze und mit dem Wasser die als Analoge der Salze zu deutenden Säurehydrate, wie die Basen andererseits mit dem Wasser die Basenhydrate.

Die Verbindungen der Säuren mit den Basen können aber, wenn man stets äquivalente Mengen in Betracht nimmt, ausser in dem einfachen Verhältniss zu neutralen Salzen, nach mehrfachen Verhältnissen geschehen; solche Verbindungen werden, je nachdem die Base oder die Säure mehrfach in der Verbindung enthalten ist, als basische oder saure Salze bezeichnet. Die basischen und sauren Salze sind hiernach eine besondere Klasse von Verbindungen. Enthalten solche Verbindungen noch Wasserstoff oder Wasser, so werden sie als Hydrate der vorigen aufgefasst, indem das Wasser der Verbindung als unwesentlich für die Constitution angesehen wird.

Dass der Wassergehalt solcher Verbindungen für die Ansicht über die Constitution bedeutend sein muss, hat zuerst Graham hervorgehoben. In den wasserfreien basischen Salzen, wie z. B. dem gelben Silbersalz der gewöhnlichen Phosphorsäure, hat man nach ihm der Säure die besondere Fähigkeit zuzuschreiben, mehrere Atome der Basis zu sätti-

gen, d. h. normales Salz mit ihnen zu bilden, und die Phosphorsäure des angeführten Salzes ist als dreibasische Phosphorsäure von der Metaphosphorsäure zu unterscheiden, welche mit einem Atom Basis wasserfreie Salze liefert.

Die wasserhaltigen basischen Salze zersetzen sich, wenn man ihnen das Wasser entziehen will. Wenn man das Wasser, welches also in der Constitution dieser Salze eine wichtige Rolle spielt, mit der überschüssigen Basis zu Basishydrat vereinigt denkt, so erscheinen die Verbindungen als Doppelsalze von Basishydrat und normalem Salz. Ebenso sind die wasserhaltigen sauren Salze zu betrachten als Doppelsalze von neutralem Salz und Säurehydrat, sie sind also „in ihrer Zusammensetzung neutral“.[1])

Eigentliche saure Salze sind hiernach nur die wasserfreien sauren Salze. Diese Salze, z. B. das wasserfreie saure schwefelsaure Kali, $K_2 S_2 O_7$, hielt Graham[2]) nicht für $K_2 O (SO^3)_2$ wie Berzelius, sondern für eine Verbindung von neutralem Schwefelsäuresalz mit wasserfreier Schwefelsäure, $(K_2 O SO^3) SO^3$, entsprechend den anscheinend additionellen Verbindungen, welche durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure oder von Chromsäure auf Chlorkalium erhalten werden. Später aber hat Graham, wie Muspratt bei Gelegenheit des von diesem entdeckten wasserfreien sauren schwefligsauren Kali angiebt[3]), zuerst vorgeschlagen, entsprechend der früher von ihm aufgestellten Ansicht von der Polybasicität der Phosphorsäure, in Salzen wie dem wasserfreien sauren schwefelsauren Kali eine Säure von der halben Sättigungscapacität wie die gewöhnliche Schwefel-

1) Graham, Ann. der Chem. Pharm. Bd. 29. pag. 27.
2) a. a. O. pag. 28.
3) Ann. der Chem. Pharm. Bd. 50. pag. 259.

säure anzunehmen. Schon früher hat Jacquelain[4]) bemerkt, dass das wasserfreie saure schwefelsaure Kali und das wasserhaltige Salz in ähnlicher Beziehung zu einander stehen wie die Salze der Pyrophosphorsäure und der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Nach den neueren chemischen Ansichten, welche sich auf allgemeine und consequent durchgeführte Annahmen über die relative Grösse von Atom und Molecul stützen, und welche eine kettenförmige Vereinigung der Atome zu gesättigten Verbindungen voraussetzen, sind die sonst als Säurehydrate bezeichneten Verbindungen die eigentlichen Säuren, aus denen sich die Anhydride, die früher als Säuren angesprochen wurden, als eigenthümliche Verbindungen durch Wasseraustritt herleiten. Die Säuren oder Säurehydrate bilden durch Austausch von Metall gegen Wasserstoff die Salze, welche auch nach den älteren Ansichten als Analoge der Säurehydrate erscheinen.

Nach den veränderten Annahmen über Atom- und Moleculgrösse kommt einer Anzahl von Säuren, welche früher als einbasich galten, die Polybasicität zu. Als eigentliche saure Salze bezeichnet man nun solche Salze, welche aus den Säuren durch theilweise Vertretung des Wasserstoffs durch Metall sich bilden, und daher nur bei mehrbasischen Säuren vorkommen können. Sie entsprechen entweder einem Molecul der Säure oder auch mehreren, wenn ein mehrwerthiges Metall zwei Molecule der Säure zusammenhält. Das saure Kalium- und Calciumsalz der Schwefelsäure, H_2SO_4, sind $\acute{K}HSO_4$ und $\overset{''}{C}aH_2(SO_4)_2$. Man findet aber, dass auch solche Säuren, welche nach der durch die Dampfdichte bestimmten Moleculargrösse als einbasisch anzusehen

4) Ann. de chim. phys. vol. 70. pag. 311.

sind, gleich den mehrbasischen Säuren saure Salze bilden können, d. h. Salze, in welchen neben dem Metall noch Wasserstoff mit der Säure in Verbindung ist. Solche Salze, wie z. B. das Fluorwasserstoffkalium, die sogenannte Ferrocyanwasserstoffsäure, die von R. Weber[5]) entdeckte Verbindung von Platinchlorid mit Chlorwasserstoff, werden aber als übersaure Salze bezeichnet. Auch für einwerthige Metalle entsprechen diese Salze zwei Moleculen Säure, sie sind also nur eine additionelle Vereinigung von zwei Moleculen Säure, z. B. $KHFl_2 = KFl + HFl$. Auch die zweibasischen Säuren können ausser den sauren Salzen noch übersaure Salze bilden, wenn in ihnen weniger Wasserstoff durch Metall vertreten ist, als dem Verhältniss von einem Atom Wasserstoff auf ein Molecul der Säure entspricht. Die übersauren Salze der mehrbasischen Säuren sind ebenfalls Doppelverbindungen, die man als Addition der sauren Salze mit den Säuren ansehen kann, z. B. das übersaure Natriumsalz der selenigen Säure: $NaH_3Se_2O_6 = NaHSeO_3 + H_2SeO_3$.

Man bezeichnete früher als übersaure Salze solche saure Salze, welche aus dem normalen Salz durch Addition von mehreren Moleculen des Säurehydrates entstanden angenommen wurden, so dass $K_2OTeO_3 + H_2OTeO_3$ ein saures Salz, $K_2OTeO_3 + 3H_2OTeO_3$ ein übersaures Salz genannt wurde, ein principieller Unterschied ist hiernach zwischen sauren Salzen und übersauren Salzen nicht vorhanden. Nach der angegebenen Definition der übersauren Salze aber sind diese durch ihre Constitution von den sauren Salzen verschieden; während die letzteren als einfache gesättigte Verbindungen angesehen werden, sind die übersauren Salze Doppelverbindungen, Molecularaneinderlagerungen von Salzen mit Säuren. Ob diese Unterscheidung durchweg zu begründen ist, ob

[5]) Monatsber. der Berl. Akad. 1867. pag. 77.

nämlich den sauren Salzen die angegebene einfachste theoretisch mögliche Constitution zukommt, ist in den meisten Fällen schwierig, wenn überhaupt endgiltig zu entscheiden, wie nachher noch erörtert werden wird.

Die sogenannten wasserfreien sauren Salze, über deren Constitution ich vorhin die zuerst von Graham aufgestellte Ansicht angeführt habe, werden jetzt gewönlich als die Salze von eigenthümlichen Säuren von geringerer Sättigungscapacität als die ursprünglichen Säuren aufgefasst. Diese Säuren lassen sich durch Subtraction von Wasser aus den einfachen Säuren herleiten, und entstehen auch meistens aus den letzteren oder deren sauren Salzen durch Wasseraustritt. So bilden sich aus den zweifach sauren Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure Metaphosphate, indem aus einem Molecul des Salzes ein Molecul Wasser austritt und aus der dreibasischen Säure eine einbasische wird, $NaH_2PO_4 - H_2O = NaPO_3$.

Aus zwei Moleculen der sauren Salze der Schwefelsäure können, unter Austritt von einem Molecul Wasser, die wasserfreien sauren Salze oder die Salze der Doppelschwefelsäure entstehen, welche wie die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, $2\,(NaHSO_4) - H_2O = Na_2S_2O_7$.

Auch einbasische Säuren können sogenannte wasserfreie saure Salze bilden; ein solches Salz ist das von Gerhardt[6]) entdeckte wasserfreie saure essigsaure Kalium. Betrachtet man dieses Salz als den Doppelschwefelsäure-Salzen analog, so lässt es sich nicht aus zwei Moleculen Essigsäure ableiten, sondern nur aus vier Moleculen durch Austritt von einem Molecul Wasser; das (wasserhaltige) saure Essigsäuresalz ist ein übersaures Salz, entspricht also nicht dem sauren Schwefelsäuresalz.

---

[6]) Ann. der Chem. Pharm. Bd. 87. pag. 155.

$$2(C_2H_3KO_2) + 2(C_2H_3HO_2) - H_2O = \left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\} (C_2H_3)_4K_2O_7$$
$$\text{oder } 2(C_2H_3KO_2 + C_2H_3HO_2) - H_2O = \left.\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}$$

Die Verbindung wäre hiernach das Salz einer zweibasischen Vierfach-Essigsäure. Es lässt sich aber die Verbindung auf diese Weise nicht darstellen, so wenig wie das Essigsäureanhydrid durch Wasserentziehung aus der Essigsäure entsteht. Gerhardt hat auch eine solche Ansicht über die Constitution des Salzes gar nicht aufgestellt, sondern, nach der von ihm beobachteten Bildungsweise aus dem normalen Salz und dem Säureanhydrid, den Körper für eine additionelle Vereinigung dieser beiden Constituenten gehalhalten, $(C_2H_3)_4K_2O_7 = 2(C_2H_3KO_2) + C_4H_6O_3$. Die Constitution des wasserfreien sauren Essigsäuresalzes wird also entsprechend der der übersauren Salze der einbasischen Säuren angenommen.

Auch die Metaphosphorsäure in der Modification, welche das krystallisirbare Natriumsalz bildet, wird bekanntlich von Einigen als additionelle Verbindung von gewöhnlicher Phosphorsäure mit Phosphorsäureanhydrid aufgefasst, obgleich das nach dieser Ansicht dreibasische Salz sich wie das einbasische gewöhnliche Metaphosphat durch Wasseraustritt aus dem sauren Salz der gewöhnlichen Phosphorsäure bildet.

Ebenso könnten denn auch die wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure als additionelle Verbindungen der normalen Salze mit dem Säureanhydrid betrachtet werden. Die Bildung der Salze kann wenigstens, wie ich nachher zeigen werde, in der dieser Ansicht entsprechenden Weise, durch Addition geschehen.

Nach dieser Anschauung würden die wasserfreien sauren Salze in ihrer Constitution den übersauren Salzen ähnlich sein; wie diese Doppelverbinduugen von Salzen mit Säurehydraten sind, wären sie Doppelverbindungen der Salze mit

Säureanhydriden. Ich habe durch die folgende Untersuchung der sauren Salze der Schwefelsäure zwar die angedeuteten theoretischen Fragen nicht entscheiden können, doch aber die thatsächliche Kenntniss dieser Verbindungen vermehrt, insbesondere durch die Entdeckung von übersauren Salzen der Schwefelsäure und von sauren Salzen der Doppelschwefelsäure.

Die sauren und übersauren Salze der Schwefelsäure.

I. Constitution. Wenn man von den einfachen Annahmen ausgeht, auf welche die neueren chemischen Ansichten über Atom- und Moleculgrösse bei Zugrundelegung des gasförmigen Zustandes der Körper gestützt sind, so muss man, da dem Schwefel das 32 fache Atomgewicht des Wasserstoffs zukommt und in der Schwefelsäure das Gewichtsverhältniss dieser beiden Stoffe wie 1 : 16 ist, in dem Molecul der Schwefelsäure wenigstens 2 Atome Wasserstoff annehmen, d. h. dieselbe für eine wenigstens zweibasische Säure halten. Die beobachtete Dampfdichte der Schwefelsäure bestätigt aber diese Annahme nicht, denn die Dichtigkeit ist sogar nur halb so gross, als sie sich nach der angegebenen Formel berechnet[7]); aber der untersuchte Dampf ist nicht der Dampf der Verbindung, sondern ist ein Gemenge der Dämpfe von Wasser und Schwefelsäureanhydrid, wie dies entscheidend die Diffusionsversuche zeigen, welche Wanklyn und Robinson[8]) mit dem Dampfe angestellt haben. Die Salze der Schwefelsäure lassen sich nicht unzersetzt in Dampf ver-

7) Deville und Troost, Compt. rend. t. 56. pag. 891.

8) Philos. magaz. 4. ser. vol. 26. p. 545.

wandeln, so dass ein direct entscheidender Versuch über ihre Moleculgrösse nicht anzugeben ist. Auch von den Aetherarten der Schwefelsäure ist nur die eine, das schwefelsaure Methyl, flüchtig; für die Dampfdichte dieser Verbindung fanden Dumas und Péligot[9]) 4,565, was mit der nach der Formel $(CH_3)_2SO_4$ berechneten (= 4,3596) annähernd übereinstimmt.

Wenn man die Aetherarten, die normalen Salze und die Säure selbst als analoge Verbindungen ansieht, so wird man hiernach die Säure und ihre Salze für zweibasisch halten müssen.

Die Existenz von sauren Salzen, d. h. von Salzen, welche sich aus der Säure durch nur theilweise Vertretung des typischen Wasserstoffs durch Metall ableiten, kann über die Basicität der Säure nicht entscheiden. Als zweibasische Säure betrachtet, kann die Schwefelsäure jedenfalls saure Salze bilden, welche auf ein Atom eines einwerthigen Metalls ein Atom Wasserstoff enthalten. Ob übrigens diese Salze die für die sauren Salze zweibasischer Säuren angenommene Constitution einfacher Verbindungen haben, oder ob sie Doppelverbindungen sind, kann nicht entschieden werden, weil die Moleculargrösse nicht direct zu bestimmen ist. Das Kalium- und das Calciumsalz können sein:

$$KHSO_4 = \left.\begin{matrix} HK \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } K_2H_2(SO_4)_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4;$$

$$CaH_2(SO_4)_2 = \left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \\ Ca \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ oder } = CaSO_4 + H_2SO_4$$

Ich habe nun aber Salze der Schwefelsäure dargestellt,

[9]) Ann. de chim. phys. vol. 58. pag. 34.

welche auf 1 Atom eines einwerthigen Metalls 3 Atome Wasserstoff enthalten. Da indessen diese Verbindungen so wenig wie die anderen eine directe Bestimmung der Moleculargrösse gestatten, so kann man von ihrer Existenz nicht auf die Tetrabasicität der Schwefelsäure schliessen. Die Salze sind vielmehr als übersaure Salze zu betrachten, und sind alsdann entweder Additionen von 1 Molecul normalem Salz und 3 Moleculen Säure oder von 1 Molecul saurem Salz und 1 Molecul Säure; z. B. das Kalium- und das Calcium-Salz:

$$K H_3(SO_4)_2 = K H SO_4 + H_2SO_4 \text{ oder}$$
$$2\,[K H_3(SO_4)_2] = K_2SO_4 + 3\,H_2SO_4;$$
$$Ca H_6(SO_4)_4 = Ca H_2(SO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \text{ oder}$$
$$= Ca SO_4 + 3\,H_2SO_4.$$

II. Bildung. Viele normale Salze, welche im Wasser schwer löslich sind, lösen sich in der überschüssigen Säure reichlicher auf, und man nimmt an, dass die Salze dann als saure Salze gelöst sind; so wird saurer kohlensaurer Kalk in der Lösung des kohlensauren Kalks in wässriger Kohlensäure angenommen, ohne dass dieser Körper für sich dargestellt worden ist. Die Gegenwart überschüssiger Säure in Lösungen normaler Salze giebt aber durchaus nicht immer zur Bildung saurer Salze Gelegenheit. Die Gegenwart selbst grosser Mengen freier Säure in den Lösungen der Schwefelsäuresalze der Schwermetalle, z. B. Eisen und Mangan, hat nur die Wirkung von wasserentziehenden Mitteln, indem sich aus solchen Lösungen bekanntlich die Salze mit geringem Wassergehalt ausscheiden. Auch aus der Lösung in heisser concentrirter Schwefelsäure habe ich die Sulphate von Barium, Calcium, Strontium, Blei, Quecksilber als normale Salze ausgeschieden erhalten.

Die sauren Salze der Schwefelsäure werden dargestellt

durch unmittelbare Vereinigung der normalen Salze mit der Säure, indem dieselben in äquivalentem Verhältniss zusammengebracht werden: so entstehen die schmelzbaren sauren Salze der Alkalimetalle und des Silbers; oder durch Ausscheiden aus der Lösung der normalen Salze in einem Ueberschuss von Schwefelsäure von bestimmter Concentration. Im letzteren Fall ist die Bildung der Salze auch von der Temperatur abhängig. Das schwefelsaure Calcium scheidet sich aus der Lösung in siedender concentrirter Schwefelsäure als normales Salz ab, bei 100° dagegen aus derselben Lösung als saures Salz und bei gewöhnlicher Temperatur als übersaures Salz.

Die übersauren Salze der Schwefelsäure bilden sich im allgemeinen unter denselben Bedingungen wie die sauren Salze, entweder durch Zusammenschmelzen von normalem Salz und Schwefelsäurehydrat in dem entsprechenden Verhältniss, oder durch Ausscheidung aus der Lösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von bestimmter Concentration, meistens in Schwefelsäurehydrat, bei bestimmter Temperatur.

Wenn man die sauren und übersauren Salze als additionelle Verbindungen auffasst gleich den Hydraten der Salze, so erscheint auch ihre Bildungsweise den letzteren in gewisser Beziehung ähnlich.

Als Schwefelsäurehydrat wurde meist eine durch starkes Abdampfen concentrirte reine Schwefelsäure genommen. Eine solche Säure enthält freilich nach Marignac[10]) noch überschüssiges Wasser, doch wurde auch reines Schwefelsäurehydrat angewendet. Dasselbe kann man aus schwach rauchender reiner Säure, statt wie Marignac durch Aus-

[10]) Archiv. des scienc. phys. et nat. vol. XXII. pag. 225.

krystallisiren, auf die Weise erhalten, dass man durch einen Strom trockener Luft das überschüssige Anhydrid entfernt, ähnlich wie Smith[11]) aus rauchender Salpetersäure Salpetersäurehydrat darstellte.

III. Zersetzung. Bei höherer Temperatur zersetzen sich die sauren und die übersauren Salze der Schwefelsäure; die sauren Salze der Alkalimetalle in der Weise, dass Wasser entweicht und wasserfreies saures Salz oder Doppelschwefelsäuresalz zurückbleibt, welches sich erst in der Glühhitze in normales Salz und Säureanhydrid zerlegt; aus anderen sauren Salzen, z. B. dem Bariumsalz, entweichen Wasser und Schwefelsäureanhydrid zugleich und es bleibt normales Salz. Die übersauren Salze zersetzen sich in ähnlicher Weise, indem Schwefelsäure entweicht und normales Salz zurückbleibt.

Ausser der Zersetzung durch Erhöhung der Temperatur kommt besonders die Zersetzung durch Wasser in Betracht. Die sauren Salze der Schwefelsäure werden durch Wasser sämmtlich zersetzt in normale Salze und freie Säure. Die Zersetzung ist aber bei den Salzen der Alkalimetalle durch eine geringe Menge nicht vollständig[12]): man erhält auf diese Weise Salze, welche zwischen saurem und normalem Salz intermediär sind, z. B. $Na_3H(SO_4)_2 = NaHSO_4 + Na_2SO_4$.

Sie sind den übersauren Salzen analog, insofern diese zwischen den sauren Salzen und der Säure intermediär sind, z. B. $NaH_3(SO_4)_2 = NaHSO_4 + H_2SO_4$.

Die sauren Salze der übrigen Metalle werden von Wasser sehr leicht und vollständig zersetzt, sie ziehen sogar den Wasserdampf aus der Atmosphäre begierig an. Noch leichter

11) Pharm. Centralblatt. 1848. pag. 203.

12) H. Rose, Poggend. Ann. Bd. 82. pag. 545.

zersetzbar sind die übersauren Salze, welche an der Luft sehr schnell zerfliessen.

Wie das Wasser, so entzieht auch Alkohol und Aether den sauren und übersauren Schwefelsäuresalzen Schwefelsäure.

IV. Analyse. Da die zu untersuchenden Salze, besonders die übersauren Salze, aus der Lösung in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure sich abscheiden und durch Wasser, sogar durch den atmosphärischen Wasserdampf leicht zersetzt werden, so ist es ziemlich schwer, dieselben in reinem Zustande zu erhalten. Die Salze wurden zu diesem Zweck, nachdem sie aus der Flüssigkeit genommen waren, zwischen zwei starken Platten von verglühtem Porcellan, welche an einander gepresst werden konnten, in dünner Schicht ausgebreitet und längere Zeit in einem durch Schwefelsäure ausgetrockneten Raum gelegt. Die Salze wurden zwar sämmtlich krystallisirt erhalten, aber eine Bestimmung ihrer Gestalt scheint wegen der Zerfliesslichkeit unausführbar.

Die zu untersuchenden Salze wurden übrigens stets in mehreren Proben dargestellt und diese der Analyse unterworfen; dennoch fand sich meist je nach der Beschaffenheit der Krystalle und der Consistenz der Mutterlauge, ein mehr oder minder grosser Ueberschuss an Schwefelsäure über die nach der wahrscheinlichen Zusammensetzung der Verbindung berechnete Menge.

Der Gehalt an Schwefelsäure wurde bei den in Wasser vollständig löslichen Salzen durch Fällung mittelst Chlorbarium als schwefelsaures Barium bestimmt; bei den theilweise unlöslichen Salzen, den Barium-, Strontium-, Bleisalzen wurde der lösliche Antheil der Schwefelsäure in derselben Weise, der unlösliche Antheil aus dem ungelösten Rückstand

bestimmt. Der Gehalt an Metall wurde, nach Fortschaffung des überschüssig zugesetzten Chlorbariums, alsdann einfach in der Form des Schwefelsäuresalzes ermittelt, das Silber aber wurde aus seinen Salzen vor der Fällung der Schwefelsäure als Chlorsilber abgeschieden. Der Gehalt an Wasserstoff wurde als Wasser direct mittelst Chlorcalcium bestimmt, indem eine Quantität der Substanz in einer Verbrennungsröhre hinter einer Schicht von schwachglühender Kalkerde und Magnesia durch Glühen zersetzt, und der Wasserdampf in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde.

V. Beschreibung. Saure Salze der Schwefelsäure sind bekannt für die Metalle Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Calcium, Magnesium; ich habe die sauren Salze einer Anzahl anderer Metalle dargestellt, von Lithium, Silber, Strontium, Blei, Mangan. Ferner habe ich übersaure Salze dargestellt von Kalium, Natrium, Lithium, Silber, Calcium, Magnesium, Mangan. Ich will die gefundenen Verbindungen in der Reihenfolge beschreiben, dass die verschiedenen Salze desselben Metalls nach einander aufgeführt werden.

Kaliumsalze.

1) Saures Salz, $KHSO_4$. Dasselbe bildet sich bekanntlich aus äquivalenten Mengen von normalem Sulphat und von Schwefelsäurehydrat durch Zusammenschmelzen oder Auflösen in möglichst geringer Menge Wasser. Auch aus wässrigen Lösungen, welche mehrfach grössere Mengen von Schwefelsäurehydrat enthalten, habe ich stets dasselbe Salz ausgeschieden erhalten.

2) Uebersaures, dreifach saures Salz[13]),

[13]) Die Bezeichnung soll das Zahlenverhältniss der noch vorhandenen typischen Wasserstoffatome der Säure zu den durch Metall ersetzten angeben, die Zahl der letzteren = 1 gesetzt.

$KH_3(SO_4)_2 = KHSO_4 + H_2SO_4$. Das normale Salz schmilzt mit Schwefelsäurehydrat im Verhältniss von 1 zu 3 Moleculen leicht zusammen; die Masse erstarrt beim Abkühlen nicht, auch noch nicht bei — 20° (wenigstens in kleineren geschlossenen Gefässen nicht). Enthält die geschmolzene Masse aber etwas weniger als 3 Molecule Schwefelsäurehydrat gegen 1 Molecul Sulphat, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem festen krystallinischen Kuchen, der von dem übersauren Salz gebildet ist, welches aber begreiflicherweise nicht vollkommen rein ist In abgesonderten Krystallen habe ich das Salz bis jetzt nur in der Weise darstellen können, dass eine Lösung von 1 Theil normalem Sulphat in weniger als 5 Theilen Schwefelsäurehydrat durch ein Körnchen der erstarrten Masse zum Krystallisiren gebracht wurde, Das Salz krystallisirt in langen farblosen glänzenden Prismen, welche bei etwa 95° schmelzen. Das geschmolzene Salz erstarrt auch bei starker Abkühlung nicht wieder, wird die Masse aber mit einem Krystall des Salzes berührt, so erstarrt sie plötzlich unter beträchtlicher Erwärmung; es wurde ein Steigen der Temperatur von 24° auf 50° beobachtet. Ein Krystall des normalen oder des sauren Kaliumsalzes, oder auch des analogen dreifach sauren Natriumsalzes ruft die Krystallisation nicht hervor. Das Salz zeigt also die Erscheinung der Ueberschmelzung und der übersättigten Lösung innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen.

Analyse. I. 1,077 gr. des Salzes ergaben 0,380 K_2SO_4 und 2,166 $BaSO_4$.

II. 1,365 gr. des Salzes ergaben 0,479 K_2SO_4 und 2,763 $BaSO_4$.

III. 1,254 gr. des Salzes ergaben 0,152 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:		
	$KH_3(SO_4)_2$		I.	II.	III.
K	= 39	16,67 %	15,81	15,73	—
3 H	= 3	1,28 %	—	—	1,34
2 (SO_4)	= 192	82,05 %	82,79	83,33	—
	234	100,00			

Natriumsalze.

1) Saures Salz, $NaHSO_4$. Dasselbe wird bekanntlich aus äquivalenten Mengen von normalem Sulphat und von Schwefelsäurehydrat durch Zusammenschmelzen oder Auflösen in möglichst wenig Wasser erhalten. Aus Lösungen, welche sehr viel mehr Schwefelsäurehydrat enthalten, habe ich dasselbe Salz erhalten.

2) Uebersaures dreifach saures Salz, $NaH_3(SO_4)_2 = NaHSO_4 + H_2SO_4$. Das Salz krystallisirt beim Erkalten aus einer Lösung von normalem Sulphat in Schwefelsäurehydrat, welche auf 7 Theile Schwefelsäure mehr als 1 Theil Sulphat enthält. Das Salz ist dem analogen Kaliumsalz ähnlich, es schmilzt bei etwa 100°.

Analyse. I. 1,477 gr. des Salzes gaben 0,455 Na_2SO_4 und 3,201 $BaSO_4$.

II. 1,026 gr. des Salzes gaben 0,318 Na_2SO_4 und 2,215 $BaSO_4$.

III. 1,354 gr. des Salzes gaben 0,172 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:		
	$NaH_3(SO_4)_2$		I.	II.	III.
Na	= 23	10,55 %	9,98	10,04	—
3 H	= 3	1,38 %	—	—	1,41
2 (SO_4)	= 192	88,07 %	89,21	88,78	—
	218	100,00 %			

Lithiumsalze.

Saure Sulphate des Lithiums sind bisher nicht bekannt; nach C. Gmelin[14]) giebt das normale Salz mit Schwefelsäurehydrat abgedampft eine leicht schmelzbare Masse, aus deren Auflösung normales Salz erhalten wird.

1) Saures Salz, $LiHSO_4$. Das Salz wird erhalten aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 spec. Gewicht; aus verdünnterer Säure scheidet sich das normale Salz wiederum ab. Das saure Lithiumsulphat krystallisirt in Prismen, welche bei 160° schmelzen.

Analyse. I. 0,910 gr. des Salzes gaben 0,465 Li_2SO_4 und 2,046 $BaSO_4$.

II. 0,710 gr. des Salzes gaben 0,371 Li_2SO_4 und 1,601 $BaSO_4$.

III. 0,727 gr. des Salzes gaben 0,064 H_2O.

	Berechnet:			Gefunden:		
	$LiHSO_4$			I.	II.	III.
Li	= 7	6,73%		6,50	6,65	—
H	= 1	0,96%		—	—	0,97
SO_4	= 96	92,31%		92,55	92,82	—
	104	100,00%				

2) Uebersaures, zweifach saures Salz, $Li_2H_4(SO_4)_3 = 2\,(LiHSO_4) + H_2SO_4$. Das zweifach saure Salz scheidet sich aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat ab, welche auf 4 Th. Schwefelsäurehydrat mehr als 1 Th. normales Salz enthält. Das Salz krystallisirt in grossen dünnen Tafeln, welche oberhalb 110° schmelzen.

Analyse. I. 1,031 gr. des Salzes gaben 0,384 Li_2SO_4 und 2,363 $BaSO_4$.

---

[14]) L. Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 2.

II. 0,845 gr. des Salzes gaben 0,286 Li_2SO_4 und 1,946 $BaSO_4$.

III. 0,805 gr. des Salzes gaben 0,101 H_2O.

	Berechnet:			Gefunden:		
	$Li_2H_4(SO_4)_3$			I.	II.	III.
2 Li	= 14	4,57%		4,29	4,40	—
4 H	= 4	1,31%		—	—	1,39
3 (SO_4)	= 288	94,12%		94,35	94,80	—
	306	100,00%				

Silbersalze.

Das normale Sulphat krystallisirt bekanntlich aus wässriger Lösung in langen dünnen Nadeln, aus Salpetersäurelösung erhielt Mitscherlich dasselbe in ausgebildeten Krystallen. Aus einer Lösung in Schwefelsäure von weniger als 1,5 spec. Gewicht erhält man das Salz, beim Erkalten der Lösung, in lockeren Blättchen ausgeschieden, welche aus aneinander gereihten kleinen Rhombenoctaedern bestehen. Grösser erhält man diese stark glänzenden, meist etwas gelblichen Krystalle, reine Rhombenoctaeder, wenn man eine Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat, 1 Thl. Salz in 15 bis 20 Thle. Säure an der Luft allmählich sich verdünnen lässt[15]). Neben den octaedrischen Krystallen treten gewöhnlich einige langgestreckte Prismen auf.

2) Saures Salz, $AgHSO_4$. Das saure Salz scheidet sich aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat ab, welche auf ein Theil Sulphat weniger als drei Theile Schwefelsäure enthält; schwefelsaures Silber ist

15) Die Bildung dieser Krystalle ist schon von Pirwitz beobachtet (Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Bd. 7 pag. 566.)

von den untersuchten Salzen das in Schwefelsäurehydrat bei gewöhnlicher Temperatur am leichtesten lösliche Salz. Das saure Salz krystallisirt in Prismen, welche schwach gelblich gefärbt erscheinen.

Analyse. I. 1,069 gr. des Salzes geben 0,719 AgCl. und 1,262 $BaSO_4$.

II. 0;886 gr. des Salzes gaben 0,042 H_2O

	Berechnet:		Gefunden:	
	$AgHSO_4$		I.	II.
Ag =	108,3	52,75%	50,65	—
H =	1	0,49%	—	0,52
SO_4 =	96	46,76%	48,60	—
	205,3	100,00%		

3) Uebersaures, dreifach saures Salz, $AgH_3(SO_4)_2 + H_2O = AgHSO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ oder $Ag_2H_6(SO_4)_4 + 2\,H_2O = Ag_2SO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Das dreifach saure Salz krystallisirt aus einer Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 specifischem Gewicht, welche auf 1 Thl. Sulphat 8 bis 10 Thle. Säure enthält, in farblosen flachen Prismen. Lange grosse Prismen des Salzes erhält man, wenn man eine Auflösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat, welche auf 1 Thl. Sulphat 6 bis 10 Thle. Schwefelsäure enthält, an der feuchten Luft der Verdünnung überlässt. Das Salz schmilzt theilweise bei etwa 100°, vollständig flüssig wird es erst bei 150°. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer grossblättrig krystallinischen Masse, welche sich nach mehreren Tagen, auch in einem zugeschmolzenen Gefäss, in kleine flache glänzende Prismen verwandelt.

Analyse. I. 0,776 gr. des Salzes ergaben 0,343 AgCl und 1,125 $BaSO_4$.

II. 0,894 gr. des Salzes ergaben 0,398 AgCl und 1,313 $BaSO_4$.

III. 0.863 gr. des Salzes ergaben 0,123 H_2O.

IV. 0,787 gr. des Salzes ergaben 0,113 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:			
	$AgH_3(SO_4)_2 + H_2O$		I.	II.	III.	IV.
Ag	= 108,3	33,71%	33,29	33,56	—	—
5 H[16])	= 5	1,55%	—	—	1,58	1,59
O	= 16	4,98%	—	—	—	—
2 (SO_4)	= 192	59,76%	59,68	60,45	—	—
	321,3	100,00%				

4) Uebersaures, anderthalbfach saures Salz,

$Ag_4H_6(SO_4)_5 + 2\,H_2O = 4\,(AgHSO_4) + H_2SO_4 + 2H_2O$,

oder $= 2\,(Ag_2SO_4) + 3\,(H_2SO_4) + 2\,H_2O$.

Löst man das normale Sulphat in Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. in reichlicher Menge, 1 Thl. Sulphat in 4 bis 6 Thle. Säure, so erhält man beim Erkalten das anderthalbfach saure Salz in grossen dünnen perlmutterglänzenden Blättchen.

Analyse. I. 0,712 gr. des Salzes gaben 0,424 AgCl und 0,898 $BaSO_4$.

II. 0,753 gr. des Salzes gaben 0,450 AgCl und 0,933 $BaSO_4$.

III, 0,738 gr. des Salzes gaben 0,072 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:		
	$Ag_4H_6(SO_4)_5 + 2\,H_2O$		I.	II.	III.
4 Ag	= 433,2	45,35%	44,85	45,02	—
10 H	= 10	1,05%	—	—	1,08
2 O	= 32	3,35%	—	—	—
5 (SO_4)	= 480	50,25%	51,91	51,00	—
	955,2	100,00%			

[16]) Der ganze Wasserstoffgehalt der Verbindung ist zusammengenommen,

Es scheint, dass aus verschieden concentrirten Lösungen des normalen Sulphates in Schwefelsäure noch andere Salze ähnlicher Zusammensetzung, vielleicht auch das Hydrat des sauren Salzes, sich ausscheiden, welche ich indessen bei wiederholter Darstellung nicht identisch wieder erhalten konnte, welche also Gemenge zu sein schienen.

Calciumsalze.

1) Saures Salz, $CaH_2(SO_4)_2$. Das Salz wird, nach Berzelius, durch Digestion des normalen Sulphates mit Schwefelsäurehydrat in mikroskopischen körnigen Krystallen erhalten.

2) Uebersaures, dreifach saures Salz $CaH_6(SO_4)_4 = CaH_2(SO_4)_2 + 2(H_2SO_4)$. Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Sulphat in beträchtlicher Menge auf, 100 Thl. Säure etwa 10 Thl. Sulphat, am besten, wenn das Salz allmählich in kleinen Portionen zugegeben wird. Beim Eindampfen setzt die gesättigte Lösung wasserfreies normales Salz in glänzenden körnigen Krystallen ab. Beim Erkalten aber erstarrt die gesättigte Lösung zu einer Masse von flachen seideglänzenden Prismen, dem dreifach sauren Salz. Das Salz schmilzt theilweise, wenig oberhalb 100° zu einer weissen breiigen Masse, welche wahrscheinlich das saure Salz enthält.

Analyse. I. 0,950 gr. des Salzes gaben 0,283 $CaSO_4$ und 2,084 $Ba.SO_4$.

II. 1,042 gr. des Salzes gaben 0,308 $CaSO_4$ und 2,287 $BaSO_4$.

III. 0,897 gr. des Salzes gaben 0,116 H_2O.

---

weil er durch eine Bestimmung ermittelt wurde; der O des Krystallwassers erscheint deshalb gesondert aufgeführt.

	Berechnet:		Gefunden:		
	$CaH_6(SO_4)_4$		I.	II.	III.
Ca	= 40	9,30 %	8,76	8,69	—
6 H	= 6	1,40 %	—	—	1,44
4 (SO_4)	= 384	89,30 %	90,30	90,14	—
	430	100,00 %			

Bariumsalze.

1) Saures Salz, $BaH_2(SO_4)_2$. Das Salz wird, nach Berzelius, durch Digestion des normalen Salzes mit Schwefelsäurehydrat bei 100° erhalten.

Siedendes Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz reichlich, 100 Thl. Säure 10 bis 12 Theile Sulphat; beim Erkalten der gesättigten Lösung erfolgt keine Ausscheidung, während bei weiterem Eindampfen normales Salz in körnigen Krystallen sich absetzt. Das Auflösen geschieht schneller und in reichlicherer Menge, wenn frisch gefälltes Sulphat oder Kohlensäuresalz angewendet, und in kleinen Portionen unter starkem Umrühren der Säure zugesetzt wird. Es scheint, dass das überschüssig zugesetzte Sulphat, auch ohne vorher gelöst zu sein, in der siedenden Schwefelsäure krystallinisch wird, und sich alsdann schwierig löst. Bei 100° löst sich das Bariumsulphat noch reichlicher in Schwefelsäurehydrat als bei Siedhitze, und eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen, unter Abscheidung eines weissen Pulvers. Wird die Lösung mit wenig überschüssigem Sulphat bei wenig erhöhter Temperatur digerirt, so scheidet sich saures Salz in sehr zarten glänzenden Prismen ab, die übrigbleibende Lösung enthält alsdann viel weniger Sulphat, als sie vorher im gesättigten Zustand zu halten vermochte. Das Salz schmilzt theilweise oberhalb 100° unter Zersetzung.

2) Wasserhaltiges saures Salz, $BaH_2(SO_4)_2 + 2H_2O$. Das Salz wird, nach Berzelius, aus der Lösung des normalen Sulphates in Schwefelsäurehydrat beim allmählichen Verdünnen an feuchter Luft erhalten. Wird eine concentrirte Auflösung angewendet, so erstarrt sie in einem flachen Gefäss zu einem durchscheinenden Brei; das Salz krystallisirt in ausserordentlich feinen weichen asbestartigen Prismen.

Strontiumsalze.

1) Saures Salz, $SrH_2(SO_4)_2$. Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz, in der Siedhitze nehmen 100 Theile Säure etwa 15 Thle. Sulphat auf, bei 100° eine noch grössere Menge. Beim Erkalten der Lösung erfolgt keine Ausscheidung, beim Eindampfen der Lösung wird normales Sulphat in Krystallen abgeschieden. Wird die Lösung, bei wenig erhöhter Temperatur, mit überschüssigem Salz digerirt, oder besser schwefelsaures Kalium darin aufgelöst, so erhält man das saure Strontiumsalz in körnigen Krystallen ausgeschieden. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen theilweise, unter Zersetzung.

Analyse. I. 1,516 gr. des Salzes gaben 0,964 $SrSO_4$ und 1,307 $BaSO_4$.

II. 1,523 gr. des Salzes gaben 0,104 H_2O

	Berechnet:			Gefunden:	
	$SrH_2(SO_4)_2$			I.	II.
Sr	= 88	31,20%		30,41	—
H_2	= 2	0,71%		—	0,75
$(SO_4)_2$	= 192	68,09%		68,66	—
	282	100,00%			

2) Wasserhaltiges saures Salz, $SrH_2(SO_4)_2 + H_2O$. Das Salz wird beim allmählichen Verdünnen an der

Luft aus der Lösung des normalen Sulphates in Schwefelsäurehydrat in kleinen glänzenden Blättchen erhalten.

Analyse. I. 1,383 gr. des Salzes 0,840 $SrSO_4$ und 1,102 $BaSO_4$.

II. 1,119 gr. des Salzes gaben 0,140 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
$SrH_2(SO_4)_2 + H_2O$			I.	II.
Sr	= 88	29,34 %	29,05	—
H_4	= 4	1,33 %	—	1,39
O	= 16	5,33 %	—	—
$(SO_4)_2$	= 192	64,00 %	64,49	—
	300	100,00 %		

Bleisalze.

Schwefelsäurehydrat löst das normale Salz in der Siedhitze, 100 Thle. Säure etwa 6 Thle. Sulphat; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das normale Salz in glänzenden Blättchen theilweise wieder aus.

Wasserhaltiges saures Salz, $PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$.

Das Salz scheidet sich beim Verdünnen an feuchter Luft aus der Lösung des normalen Salzes in Schwefelsäurehydrat aus; es sieht dem wasserhaltigen sauren Bariumsulphat sehr ähnlich.

Analyse. I. 1,104 gr. des Salzes gaben 0,779 $PbSO_4$ und 0,664 $BaSO_4$.

II, 0,796 gr. des Salzes gaben 0,076 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
$PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$			I.	II.
Pb	= 207	49,41 %	48,20	—
4 H	= 4	0,95 %	—	1,06
O	= 16	3,82 %	—	—
$2(SO_4)$	= 192	45,82 %	47,11	—
	419	100,00 %		

Magnesiumsalze.

1) Saures Salz, $MgH_2(SO_4)_2$. H. Schiff[17]) erhielt dieses Salz aus der concentrirten Lösung des normalen Salzes in heisser concentrirter Schwefelsäure in tafelförmigen Krystallen. Nach meinen Versuchen ist in siedendem Schwefelsäurehydrat das normale Salz nur in sehr geringer Menge löslich und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten als übersaures, dreifach saures Salz ab. Das saure Salz habe ich erhalten aus Schwefelsäure von etwa 1,7 spec. Gew., in welcher das normale Salz viel reichlicher löslich ist als in Schwefelsäurehydrat; es wird sowohl beim Erkalten als auch durch weiteres Eindampfen bei Siedhitze in prismatischen Krystallen abgeschieden. Die Krystalle sind nicht schmelzbar und verlieren beim Erhitzen Schwefelsäure.

2) Uebersaures, dreifach saures Salz, $MgH_6(SO_4)_4 = MgH_2(SO_4)_2 + 2(H_2SO_4)$. Siedendes Schwefelhydrat löst das normale Sulphat, 100 Thle. Säure etwa 2 Thle. Salz; aus der Auflösung scheidet sich beim Erkalten das dreifach saure Salz in kleinen flachen glänzenden Krystallen aus. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle theilweise, unter Zersetzung.

Analyse. I. 0,886 gr. des Salzes gaben 0,238 $MgSO_4$ und 2,011 $BaSO_4$.

II. 0,640 gr. des Salzes gaben 0,173 $MgSO_4$ und 1,452 $BaSO_4$.

III. 0,787 gr. des Salzes gaben 0,108 H_2O.

	Berechnet:			Gefunden:		
	$MgH_6(SO_4)_4$			I.	II.	III.
Mg	= 24	5,80%		5,37	5,41	—
H_6	= 6	1,45%		—	—	1,52
$(SO_4)_4$	= 384	92,75%		93,43	93,39	—
	414	10,000%				

[17]) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 106. pag. 115.

Mangansalze.

1) Saures Salz, $Mn H_2 (SO_4)_2$. Siedendes Schwefelsäurehydrat löst dss normale Salz, 100 Theile Säure etwa 5 Theile Salz. Aus der siedendheiss gesättigten Lösung krystallisirt das Salz bei beginnender Abkühlung in langen asbestartigen Prismen, auch bei weiterem Eindampfen der Lösung wird es ausgeschieden. Es ist schwer frei zu erhalten von dem übersauren Salz, welches sich bei niederer Temperatur aus derselben Lösung bildet. Das Salz ist nicht schmelzbar und zersetzt sich beim Erhitzen.

Analyse. I. 1,231 gr. des Salzes gaben 0,702 $Mn SO_4$ und 3,364 $Ba SO_4$.

II. 0,979 gr. des Salzes gaben 0,085 H_2O.

	Berechnet:			Gefunden:	
	$Mn H_2 (SO_4)_2$			I.	II.
Mn	= 54	21,77%		20,53	—
2 H	= 2	0,81%		—	0,96
$2 (SO^4)$	= 192	77,42%		79,05	—
	248	100,00%			

2) Wasserhaltiges saures Salz, $Mn H_2 (SO_4) + H_2O$. Das normale Sulphat löst sich in Schwefelsäure von 1,6 spec. Gew. in reichlicher Menge; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das wasserhaltige saure Salz in grossen dünnen perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Analyse. I. 1,424 gr. des Salzes gaben 0,797 $Mn SO_4$ und 2,507 $Ba SO_4$.

II. 1,013 gr. des Salzes gaben 0,141 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	$Mn H_2(SO_4)_2 + H_2O$		I.	II.
Mn	= 54	20,30 %	20,14	—
4 H	= 4	1,50 %	—	1,54
O	= 16	6,02 %	—	—
$2 (SO_4)$	= 192	72,18 %	72,46	—
	266	100,00 %		

3) Uebersaures, dreifach saures Salz, $Mn H_6(SO_4)_4 = Mn H_2 (SO_4)_2 + 2 (H_2 SO_4)$. Das Salz scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung des normalen Sulphats in Schwefelsäurehydrat bei niederer Temperatur (unter 100 °) in kleinen Krystallblättchen aus. Beim Erhitzen schmilzt das Salz theilweise und zersetzt sich.

Analyse. I. 374 gr. des Salzes gaben 0,467 $Mn SO_4$ und 2,873 $Ba SO_4$.

II. 1,029 gr. des Salzes gaben 0,133 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	$Mn H_6 (SO_4)_4$		I.	II.
Mn	= 54	12,16 %	12,22	—
6 H	= 6	1,35 %	—	1,43
$4 (SO_4)$	= 384	86,49 %	86,08	—
	444	100,00 %		

Kupfersalze.

Das normale Kupfersulphat ist in siedendem Schwefelsäurehydrat nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung giebt beim Erkalten sowie beim Eindampfen farblose Krystallblättchen des wasserfreien normalen Salzes. Das saure Salz, welches sich aus einer bei Siedhitze nicht völlig gesättigten Lösung in Schwefelsäurehydrat bei niederer Tempera-

tur abzusetzen scheint, habe ich nicht in genügender Reinheit darzustellen vermocht.

Das Verhalten der untersuchten Sulphate gegen die Schwefelsäure lässt sich in Folgendem zusammenfassen: Aus der Lösung in Schwefelsäurehydrat scheiden sich ab, bei niederer Temperatur, als übersaure Salze: Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Mangan-Sulphat; als saure Salze: Silber-, Barium-, Strontiumsulphat, und, bei hoher Temperatur, Magnesium- und Mangansulphat; als normale Salze, bei hoher Temperatur: Calcium-, Barium-, Strontium-, Blei-, Kupfer-Sulphat. Aus verdünnterer Schwefelsäure als übersaures Salz: Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-, Mangan-Sulphat, und aus einer allmählich sich verdünnenden Lösung in concentrirter Schwefelsäure: Barium-, Strontium-, Blei-Sulphat.

Die wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure.

I. Constitution. Betrachtet man die wasserfreien sauren Salze der Schwefelsäure als die Salze einer eigenthümlichen Säure, welche sich aus 2 Moleculen Schwefelsäure durch Austritt von 1 Molecul Wasser ableitet, so sind sie die normalen Salze einer zweibasischen Säure; $2\,(H_2SO_4) - H_2O = H_2S_2O_7$. Direct lässt sich aber ihre Moleculargrösse nicht bestimmen; weder die Salze selbst noch die Säure, die diesen entsprechende Wasserstoffverbindung, sind ohne Zersetzung flüchtig. Aus der Bildungsweise kann man ebensowenig einen Schluss auf die Constitution der Salze machen, denn dieselben entstehen nicht nur auf die angegebene Weise, sondern auch durch directe Addition.

Ich habe ein saures Salz der Doppelschwefelsäure dargestellt; dasselbe kann aber über die Constitution der Säure keinen Aufschluss gewähren, denn wenn man die normalen Salze der Doppelschwefelsäure als additionelle Verbindungen von normalem Schwefelsäuresalz mit Schwefelsäureanhydrid ansieht, so kann man die sauren Salze derselben als Doppelverbindungen von sauren Schwefelsäuresalzen mit Schwefelsäureanhydrid betrachten.

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3$$
$$KHS_2O_7 = KHSO_4 + SO_3$$

Die Beständigkeit einiger dieser Verbindungen bei Einwirkung von Wasser ist das hauptsächlichste Argument gegen die Annahme dieser Zusammensetzung, kann indessen nicht als positive Bestätigung der anderen Ansicht gelten.

II. Bildung. Die Bildung der Doppelschwefelsäuresalze aus den wasserhaltigen sauren Salzen der Schwefelsäure ist schon lange bekannt; die sauren Schwefelsäuresalze geben beim Erwärmen zunächst Wasser ab, so dass Doppelschwefelsäuresalz sich bildet, welches sich erst in höherer Temperatur zersetzt.

Die Doppelschwefelsäure selbst oder die Auflösung derselben in Schwefelsäurehydrat, die rauchende Schwefelsäure, wird dagegen durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäurehydrat dargestellt. C. Gmelin[18]) giebt an, dass, wenn man Schwefelsäurehydrat in einem Destillationsapparat unterhalb des Siedepunktes erhitzt und die Operation tagelang fortsetzt, die Schwefelsäure rauchend wird und in dem Retortenhals Krystalle einer Verbindung mit Schwefelsäureanhydrid sich bilden. Marignac[19]) hat

[18]) L. Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 1. pag. 624.
[19]) Arch. des sc. phys. et nat. vol. XXII. pag. 225.

diese Angabe nicht bestätigen können und hält die Beobachtung für falsch. Die Diffusionsversuche von Robinson und Wanklyn[20]) aber zeigen, dass in der That die Schwefelsäure durch Erhitzen, bei mechanischer Fortschaffung des Wasserdampfes mittelst Diffusion, Doppelschwefelsäure bilden kann. Diese Bildungsweise der Doppelschwefelsäure ist anscheinend analog der Bildung der Doppelschwefelsäuresalze durch Zersetzung der sauren Schwefelsäuresalze.

Die Doppelschwefelsäuresalze lassen sich dagegen auch durch directe Addition aus den normalen Schwefelsäuresalzen und dem Schwefelsäureanhydrid darstellen. H. Rose[21]) giebt an, dass dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur auf schwefelsaures Kalium kaum einwirkt, und dass die geringe Menge von absorbirtem Anhydrid beim Erhitzen entweicht ohne dass die Masse schmilzt.[22]) Ich habe gefunden, dass auch flüssiges Schwefelsäureanhydrid auf schwefelsaures Kalium ohne Einwirkung ist bei mässiger Temperatur; aber bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren erfolgt die Vereinigung. Ebenso kann man aus den normalen Schwefelsäuresalzen durch Auflösen in Doppelschwefelsäure oder in rauchender Schwefelsäure Doppelschwefelsäuresalze erhalten.

Ein saures Salz der Doppelschwefelsäure, das Kaliumsalz, wird aus der Auflösung des doppelschwefelsauren Kaliums in Doppelschwefelsäure erhalten.

---

20) Phil. magaz. [4] vol. 26. pag. 545.

21) Ann. der Chem. Pharm. Bd. 19. p. 184.

22) H. Rose a. a. O. bemerkt dazu, dass sich zweifach schwefelsaures Kali bei dieser Gelegenheit übrigens nicht habe bilden können, aus Mangel an Wasser; indessen war damals (1839) das wasserfreie saure Salz schon bekannt, welches sich z. B. im Lehrbuch von Berzelius (1833) beschrieben findet.

III. Zersetzung. Während die wasserhaltigen eigentlichen sauren Salze der Schwefelsäure zum Theil schon bei wenig erhöhter Temperatur, oder doch unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure sich zersetzen, sind die Doppelschwefelsäuresalse noch bei ziemlich hoher Temperatur beständig. Die Salze der Alkalimetalle ertragen schwache Glühhitze ohne Zersetzung und werden erst bei Rothglühhitze zerlegt in Schwefelsäureanhydrid und normales Schwefelsäuresalz. Auch das doppelschwefelsaure Baryum giebt erst oberhalb 400° Schwefelsäureanhydrid aus.

Die Einwirkung des Wassers auf die Salze der Doppelschwefelsäure ist für die verschiedenen Metalle verschieden. Die Salze der Alkalimetalle zeigen eine grosse Beständigkeit; das Kaliumsalz soll sich nach Jacquelain[23]) sogar aus der Lösung in Wasser unverändert wieder abschneiden, ebenso das Cäsiumsalz nach Bunsen und Kirchhoff[24]). Bei der ausserordentlich grossen Verwandtschaft zwischen Wasser und Schwefelsäureanhydrid hat man aus diesem Verhalten der Salze schliessen wollen, dass dieselben nicht Schwefelsäureanhydrid in nur additioneller Verbindung enthalten. Indessen werden die Doppelschwefelsäuresalze der übrigen Metalle von Wasser mit grosser Leichtigkeit zersetzt; das Silbersalz zieht den Wasserdampf aus der Luft begierig an und das Bariumsalz zischt in Wasser geworfen heftig wie rauchende Schwefelsäure.

Das saure Kaliumsalz der Doppelschwefelsäure wird durch Wasser leicht zersetzt und liefert beim Erhitzen zunächst, indem Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure entweicht, doppelschwefelsaures Salz.

---

23) Ann. de chim. phys. vol. 70. pag. 311.

24) Poggend. Ann. Bd. 113. pag. 368.

IV. Analyse. Die Doppelschwefelsäuresalze, welche aus sauren Lösungen erhalten werden, sind ebenso wie die sauren Salze der Schwefelsäure, schwierig von dem Lösungsmittel völlig zu befreien, was unter denselben Vorsichtsmassregeln wie bei diesen geschehen muss. Um die Salze, welche mit Wasser übergossen sich so stark erhitzen, dass Schwefelsäuredämpfe entwickelt werden, in Lösung zu bringen, muss man dieselben in einem geschlossenen Gefäss zuerst allmählich Wasserdampf absorbiren lassen. Im Uebrigen wurde die Untersuchung in derselben Weise ausgeführt wie für die sauren Schwefelsäuresalze.

V. Beschreibung. Die Doppelschwefelsäure selbst und die Salze von Kalium und Natrium sind schon seit langer Zeit bekannt, auch die Salze von Rubidium und Cäsium sind beschrieben. Ich habe ausserdem die Salze von Silber und von Barium und das saure Salz von Kalium dargestellt.

Doppelschwefelsäure.

$$H_2S_2O_7 = \left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_3 \text{ oder } = H_2SO_4 + SO_3'$$

Aus stark rauchender Schwefelsäure, welehe durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure erhalten wird, scheiden sich, nach Mitscherlich, bei 0° Krystalle von Doppelschwefelsäure ab. Marignac[25]) zeigte, dass diese Krystalle, durch öfteres Umkrystallisiren von beigemengtem Schwefelsäurehydrat gereinigt, einen höheren Schmelzpunkt, von 35°, erhalten, und alsdann in der That die Zusammensetzung der Doppelschwefelsäure haben.

25) a. a. O.

Digerirt man festes Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäure zwischen 30° bis 40°, so löst sich ziemlich genau so viel Anhydrid auf, dass Doppelschwefelsäure entsteht; die Masse erstarrt beim Erkalten in grossen tafelförmigen Krystallen, welche bei 34° schmelzen und, freilich in geringerem Grade als das Schwefelsäurehydrat, die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigen.

Die Doppelschwefelsäure $H_2S_2O_7$ besteht aus

S_2O_7 98,88% oder entspricht $(SO_3)_2$ 89,89%
H_2 1,12% „ „ H_2O 10,11%

Zwei Bestimmungen ergaben 90,28% und 89,75% SO_3.

Flüssiges Schwefelsäureanhydrid mischt sich in jedem Verhältniss mit Schwefelsäure; andere bestimmte Verbindungen, welche ihrer Zusammensetzung nach Additionen von Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid entsprechen, habe ich nicht erhalten. Jacquelain[26]) giebt an, dass eine mit Schwefelsäureanhydrid gesättigte Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $4SO_3+3H_2O$ liefert; indessen erscheinen nach Marignac's Versuchen die zwischen der Schwefelsäure und der Doppelschwefelsäure intermediären Producte als Gemische, da sie sich in leichter und schwerer schmelzbare Antheile trennen, und der constante Schmelzpunkt für diese Verbindungen, deren Constituenten vollkommen mischbar sind, das hauptsächliche characteristische Merkmal ist. Verbindungen mit grösserem Gehalt an Schwefelsäureanhydrid habe ich ebensowenig erhalten können. Eine Mischung von 5 Thl. flüssigem Schwefelsäureanhydrid und 3 Th. Schwefelsäure, welche ungefähr der Zusammensetzung $H_2SO_4+2SO_3$ entspricht, bleibt selbst bei 0° flüssig und kommt auch durch einen Krystall von Doppel-

[26]) Ann. der Chem. Pharm. Bd. 76. pag. 233.

schwefelsäure nicht zum Erstarren. Auch in einer Mischung von 10 Thl. Schwefelsäureanhydrid und 1 Thl. Schwefelsäure bleibt bei 0° ein Theil flüssig, während der grösste Theil des Anhydrids sich fest abschneidet.

Die Doppelschwefelsäure zersetzt sich in einem Luftstrom, indem Schwefelsäureanhydrid entweicht, leichter noch und vollständig beim Erwärmen, und hinterlässt Schwefelsäure. Die Bildung der Doppelschwefelsäure mittelst Diffusion aus den Bestandtheilen des Dampfes der Schwefelsäure, an und für sich eine mechanische, keine chemische Reaction, beruht also nur auf dem Auflösen des Anhydrides in der zuerst sich niederschlagenden Schwefelsäure.

Kaliumsalze.

1) Doppelschwefelsaures Kalium, $K_2S_2O_7$. Das Salz wird aus dem sauren schwefelsauren Kalium erhalten, wenn man dasselbe erhitzt, bis die Masse bei schwacher Glühhitze ruhig fliesst. Die Glühhitze ist zur vollständigen Zersetzung des sauren Schwefelsäuresalzes nicht erforderlich; die Zersetzung beginnt schon unterhalb 300° und wird, wenn sie durch einen Strom trockener Luft befördert wird, noch unterhalb 400° vollendet. Nach Jacquelain[27]) soll sich das Salz aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiren lassen und auch aus einer concentrirten wässrigen Lösung von normalem Kaliumsulphat und 1½ Aequivalenten Schwefelsäure erhalten werden; wenn die Lösung mehr Schwefelsäure enthält, so soll sich das Salz zwar bilden, aber mehr oder weniger schnell sich in das wasserhaltige saure Schwefelsäuresalz verwandeln. Es ist mir nicht gelungen, weder

27) Ann. chim. phys. vol. 70. pag. 311. (1839).

das nach dem zuerst angegebenen Verfahren dargestellte Salz aus Wasser umzukrystalliren, noch aus einer sauren Lösung von normalem Sulphat dasselbe abzuscheiden; es wurden stets wasserhaltige saure Salze erhalten.[28]) Das doppelschwefelsaure Cäsium lässt sich, wie schon bemerkt, nach Bunsen und Kirchhoff aus Wasser umkrystallisiren. Die Bildung des Salzes nach Jacquelain kommt auf die Bildung aus dem sauren Schwefelsäuresalz zurück, nur dass in diesem Fall der Austritt von Wasser trotz der Gegenwart von überschüssigem Wasser stattfinden würde.

Directe Vereinigung von normalem Kaliumsulphat mit Schwefelsäureanhydrid findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt; man kann sogar flüssiges Schwefelsäureanhydrid vom schwefelsauren Kalium bei Atmosphärendruck vollständig abdestilliren. Aber bei höherer Temperatur, am besten in einer zugeschmolzenen Röhre, erfolgt die Vereinigung zu Doppelschwefelsäuresalz. Das normale schwefelsaure Kalium löst sich in rauchender Schwefelsäure träge, aber in reichlicher Menge auf. Aus der Lösung erhält man Krystalle, welche nicht von constanter Zusammensetzung sind; sie bestehen vorzugsweise aus übersaurem schwefelsauren Kalium,[29]) enthalten aber mehr Schwefelsäure und weniger Wasserstoff.

2) Saures, doppelschwefelsaures Kalium, $KHS_2O_7 = KHSO_4 + SO_3$. Das Salz wird aus der Auflösung des doppelschwefelsauren Kaliums in stark rauchender

---

[28]) Wenn auch Jacquelain's Beobachtungen richtig sind, so ist es doch unpassend, das doppelschwefelsaure Kalium, wie vielfach geschieht, als Jacquelain's Kaliumsalz zu bezeichnen, da dasselbe schon früher bekannt war.

[29]) Die Krystalle bringen deshalb die übersättigte Lösung des übersauren schwefelsauren Kaliums zum Krystallisiren.

Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in durchsichtigen Prismen, welche bei 168° schmelzen und zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarren. Das Salz zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrom nicht und raucht nicht an der Luft. Das reine Salz bringt die übersättigte Lösung von übersaurem schwefelsauren Kalium nicht zum Krystallisiren.

Analyse. I. 1,327 gr. des Salzes gaben 2,900 $BaSO_4$ und 0,504 K_2SO_4.

II. 1,103 gr. des Salzes gaben 0,049 H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
	KHS_2O_7		I.	II.
K	= 39	18,06%	17,02	—
H	= 1	0,46%	—	0,49
S_2O_7	= 176	81,48%	82,46	—
	216	100,00%		

Natriumsalz.

$Na_2S_2O_7$. Das Salz wird gewöhnlich wie das Kaliumsalz aus dem sauren Schwefelsäuresalz erhalten.

Normales schwefelsaures Natrium löst sich reichlich in rauchender Schwefelsäure auf. Dietzenbacher[30]) giebt an, dass aus rauchender Schwefelsäure, welche schwefelsaures Natrium als Verunreinigung enthält, durch Wasser und verschiedene andere Stoffe, deren Wirkungsweise mir nicht verständlich erscheint, das Salz als normales Salz abgeschieden wird. Nach meinen Versuchen wird das schwefelsaure Natrium aus einer warm bereiteten Auflösung in rauchender Schwefelsäure beim Erkalten vorzugsweise als

30) Bulletin de la soc. chim. [2] vol. IV. pag. 200.

Doppelschwefelsäuresalz abgeschieden, welches indessen nicht ganz frei von saurem Schwefelsäuresalz zu erhalten ist.

Ein dem Kaliumsalz entsprechendes saures Doppelschwefelsäuresalz kann durch Auflösen von doppelschwefelsaurem Natrium in stark rauchender Schwefelsäure nicht erhalten werden; es scheidet sich vorzugsweise Doppelschwefelsäuresalz wiederum aus.

Silbersalz.

$Ag_2S_2O_7$. Schwefelsaures Silber scheidet sich aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure als Doppelschwefelsäuresalz ab. Die farblosen Krystalle dieses Salzes ziehen an der Luft Wasser an und trüben sich.

Analyse. I. 0,732 gr. des Salzes gaben 0,580 $AgSO_4$ und 0,869 $BaSO_4$.

Berechnet: $Ag_2S_2O_7$			Gefunden:
Ag_2	= 216,6	55,17 %	54,90
S_2O_7	= 176	44,83 %	44,78
	392,6	100,00 %	

Bariumsalz.

BaS_2O_7. Schwefelsaures Barium mit rauchender Schwefelsäure zusammengerieben löst sich zu einer syrupdicken Flüssigkeit auf. Beim Erwärmen auf etwa 150° scheiden sich aus der Lösung farblose körnige Krystalle des Doppelschwefelsäuresalzes ab, denen häufig wasserhaltiges saures Salz beigemengt ist; beim Erkalten der Flüssigkeit lösen sich dieselben nicht wieder auf. Das doppelschwefelsaure Barium zieht Wasserdampf sehr begierig an, und zischt beim

Mischen mit Wasser wie rauchende Schwefelsäure. Das Salz schmilzt beim Erhitzen nicht, und zersetzt sich erst bei anfangender Glühhitze.

Analyse. I. 1,208 gr. des Salzes gaben durch Wasser zersetzt 0,871 $BaSO_4$, durch Fällung der Schwefelsäure 0,930 $BaSO_4$.

II. 1,354 gr. des Salzes gaben durch Wasser zersetzt 0,988 $BaSO_4$, durch Fällung der Schwefelsäure 1,017 $BaSO_4$.

	Berechnet:		Gefunden:	
	BaS_2O_7		I.	II.
Ba	= 137,2	43,80%	42,41	42,92
S_2O_7	= 176	56,20%	56,25	55,87
	313,2	100,00%		

Das untersuchte Salz enthielt saures schwefelsaures Barium beigemischt.